

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-258917

(43) Date of publication of application: 22.09.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/20

GO3F 7/027 GO3F 7/028

G03F 7/029 G03F 7/30

(21)Application number: 11-062859

(71) Applicant: MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing:

10.03.1999

(72)Inventor: TAKASAKI RYUICHIRO

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a direct IR laser imaging process using a photopolymerizable composition, capable of high-speed imaging and capable of maintaining high productivity.

SOLUTION: An image forming material with a photosensitive layer containing an IR absorbing dye, a polymerization initiator and a compound containing an ethylenically unsaturated double bond on the substrate is imagewise exposed and developed to form the objective image. The intensity of light in the exposure is in the photon density range of 1020–1024 photons/ cm2.sec.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-258917 (P2000-258917A)

(43)公開日 平成12年9月22日(2000.9.22)

| (51) Int.Cl. ⁷ | | 識別記号 | FΙ | | | テーマニ | i~}*(参考) |
|---------------------------|-------|-----------------------|---------|-------------------|---------|-------|-------------------|
| G03F | 7/20 | 505 | G03F | 7/20 5 0 5 | | 2H025 | |
| | 7/027 | | | 7/027 2 H (| | | H096 |
| | 7/028 | | 7/028 | | 2H097 | | |
| | 7/029 | | | 7/029 | | | |
| | 7/30 | | | 7/30 | | | |
| | · | | 審査請求 | 未請求 | 請求項の数 6 | OL | (全 18 頁) |
| (21)出願番号 | | 特願平11-62859 | (71)出願人 | 000005968 | | | |
| | | | | 三菱化学 | 学株式会社 | | |
| (22)出顧日 | | 平成11年3月10日(1999.3.10) | | 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 | | | |
| | | | (72)発明者 | 高崎 龍一郎 | | | |
| | | | | 神奈川リ | 具横浜市青葉区 | 島志田岡 | 丁1000番地 |
| | | | | 三菱化学株式会社横浜総合研究所内 | | | |
| | | | (74)代理人 | 100103997 | | | |
| | | | | 弁理士 | 長谷川 曉司 | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | • | | | | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 高速描画が可能であり、高生産性を保持することができる、光重合性組成物を用いる赤外レーザーによる直接描画法の提供。

【解決手段】 基材上に、赤外吸収色素、重合開始剤及びエチレン性不飽和二重結合含有化合物を含む感光層を有する画像形成材料を画像様露光、現像処理により画像形成する方法において、露光時の光強度が光子密度で10²⁰~10²⁴個/cm²・秒の範囲にあることを特徴とする画像形成方法。

30

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、赤外吸収色素、重合開始剤及びエチレン性不飽和二重結合含有化合物を含む感光層を有する画像形成材料を画像様露光、現像処理により画像形成する方法において、露光時の光強度が光子密度で10²⁰~10²⁴個/cm²・秒の範囲にあることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 露光が $780\sim1300$ nmの波長の赤外レーザーにより行われる請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 現像処理がアルカリ現像液による湿式処理である請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 赤外吸収色素が多光子増感可能な化合物である請求項1ないし3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 多光子増感可能な化合物がフタロシアニン化合物又はナフタロシアニン化合物である請求項4に記載の画像形成方法。

【請求項6】 フタロシアニン化合物又はナフタロシアニン化合物が750~1300nmの範囲に吸収極大を有する化合物である請求項5に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、画像(パターン) 形成方法に関する。詳しくは、赤外レーザーによる直接 描画法の改良に関する。本発明の画像形成方法は、得られる画像が尖鋭であり、高生産性を保持することができ るので、印刷版、プリント基板、プラズマディスプレ 一、液晶表示素子、カラーフィルター等の加工に有用である。

[0002]

【従来の技術】コンピューターからのデジタル情報に基づき銀塩フィルム等のマスクを介せずレーザーの走査露光により感光樹脂を直接描画する手法が注目を浴びている。レーザー光としてはArイオンレーザー、FD-YAGレーザー、ブルーレーザー等の可視レーザー、半導体レーザー、YAGレーザー等の赤外レーザーを用いたものが知られているが、特に、半導体レーザー等の赤外レーザーはコストが安く、出力も大きく且つコンパクトであることから、赤外レーザーによる直接描画法の確立40が強く求められている。

【0003】赤外レーザーによる直接描画法としては、特開平6-43633号公報、特開平7-20629号公報、特開平7-271029号公報等記載の赤外吸収色素、光酸発生剤、酸架橋剤を組み合わせた化学増幅型レジストによるパターン形成方法、特開平9-43847号公報記載の熱による結晶性変化を利用したパターン形成方法、特開平5-21305号公報、特開平10-86512号公報、特開平10-86512号公報、特開平10-86513号公報記載のアブレーションによるパターン形成法、特開平5-1

97139号公報に記載の粘着性変化を利用したパターン形成方法、特開平5-216227号公報記載の光重合性組成物によるパターン形成方法等が知られている。 【0004】化学増幅型レジストによるパターン形成方

はではレーザー露光後の後加熱(PEB)が必要である。PEBはレジストの熱硬化反応に関与するため精密な温度制御が求められる。このため、温度の均一化が困難となる大面積基板上でのパターン形成では寸法均一性が失われやすい欠点を有する。アブレーションによるパターン形成法では現像不要でレーザー露光直後に画像が得られる利点はあるが、アブレーション時に生じる蒸発物による汚染や得られる画像のシャープさに欠ける欠点がある。粘着性変化を利用したパターン形成方法では現像に液体薬品を使わないメリットがあるものの、パターンの密着性に乏しく微細な画像が得られにくい。

[0005]

[0006]

【発明が解決しようとする課題】また、光重合性組成物によるパターン形成方法の場合、従来法では長波長増感が困難であるため十分な感度が得られず、生産性の点で問題があった。本発明の目的は、光重合性組成物を用いる赤外レーザーによる直接描画法において、高生産性を保持することができる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、赤外光に感受性を有する光重合性組成物を用いたレーザー直接描画法において、照射レーザー光の光子(フォトン)密度を特定の範囲に制御した場合に、従来、困難とされていた長波長増感が容易に進むことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明の要旨は、基材上に、赤外吸収色素、重合開始剤及びエチレン性不飽和二重結合含有化合物を含む感光層を有する画像形成材料を画像様露光、現像処理により画像形成する方法において、露光時の光強度が光子密度で10²⁰~10²¹個/cm²・秒の範囲にあることを特徴とする画像形成方法にある。

[0008]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における基材に用いられる基板としては、材質的に特に制限を受けないが、例えば、アルミニウム、亜鉛、鋼、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、BTレジン、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルフォン樹脂、メラミン樹脂、レゾール樹脂、ノボラック樹脂等のプラスチック板、並びにガラス不織布、紙等とコンポジットされた複合材、更に、銅箔等が積層された銅張り積層板、ガラス板、セラミック板等を挙げることができる。特に、印刷版に用いられる粗面化されたアルミニウム板、プリント配線板等に用いられる銅張り積層板、液晶

表示素子やカラーフィルターに用いられるガラス板は好 適である。

【0009】赤外吸収色素としては、例えば、池森・住谷編集"特殊機能色素"(1986年(株)シーエムシー発行)、檜垣編集"機能性色素の化学"(1981年(株)シーエムシー発行)、大河・平嶋・松岡・北尾編集"色素ハンドブック"(講談社発行)、(株)日本感光色素研究所1995年発行のカタログ、Exciton Inc.,1989年発行のレーザー色素カタログ等に記載されている、700~1200nmの領域に吸収を有する色素、及び特開平2-2074、2075、2076、同3-26593、63185、97589、97590、97591号公報等に記載されている赤外領域に吸収を有する色素等が挙げられる。

【0010】具体的には、シアニン色素、メロシアニン色素、(チオ)ピリリウム色素、ナフトラクタム色素、ペンタセン色素、オキシインドリジン色素、キノイド色素、アミニウム色素、ジインモニウム色素、インドアニリン色素、キノイド色素、アントラキノン色素、ニッケルーチオ錯体色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素等を挙げることができる。

【0011】以上挙げた赤外吸収色素の光吸収領域としては $750\sim1300$ n mの範囲に吸収極大を有するものが好ましい。特に、低フォトン密度、例えば 10^{20} 個/ cm^2 ・秒より小さいフォトン密度の光に対しては増感作用を示さず、レーザー光等のような、例えば $10^{20}\sim10^{20}$ 個/ cm^2 ・秒の高フォトン密度の光に対してだけ増感作用を示す多光子増感可能な赤外吸収色素が好ましい。このようなものとして、フタロシアニン、ナフタロシアニン骨格を有する赤外吸収色素を挙げることが 30できる。このような赤外吸収色素の具体例($R-1\sim R-12$)を下記に挙げる。

[0012]

【化1】

R-1

 $\lambda \max = 781 nm$

R-2

 $\lambda \max = 808nm$

808nm 260000

【0013】 【化2】

20

30

5

R - 3

 $\lambda max = 808nm$

$$C_5H_{11}$$

R - 4

 $\lambda max = 8 1 0 n m$

[0014] [化3] R - 5

 λ max = 8 1 0 n m

R - 6

 $\lambda \max = 8 \ 1 \ 0 \ n \ m$

【0015】 【化4】 $_{R}^{7} - 7$

 $\lambda \max = 811nm$

R - 8

 $\lambda max = 8 1 2 n m$

$$C_{5}H_{11}S \xrightarrow{\parallel} SC_{5}H_{11}$$

【0016】 【化5】

R - 9

 $\lambda max = 8 2 4 n m$

【0017】 【化6】

9

R - 1 0

 $\lambda max = 8 3 1 n m$

R - 1 1

 $\lambda \max = 831nm$

$$C_5H_{11}OH_2C$$

R - 1 2

λ max = 8 3 0 n m

【0018】 重合開始剤としては活性光線照射により不 飽和二重結合含有化合物を重合させることのできるラジ カル種を生成できる化合物であれば特に制限を受けな い。このような化合物としては例えば、(a)炭素ハロ ゲン結合を有する化合物、(b)カルボニル化合物 (c) 有機過酸化物化合物、(d) ヘキサアリールビイ ミダゾール化合物、(e)ボレート化合物、(f)メタ ロセン化合物、等を挙げることができる。

【0019】炭素-ハロゲン結合を有する化合物とし て、好ましいものはハロメチル基を有するトリアジンで ある。例えば、若林ら著, Bull. Chem. So c. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化 合物、例えば、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロ ルメチル) - s - トリアジン、2 - (p - クロルフェニ (μ) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) -s -トリア ジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロル メチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニ (μ) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) -s-トリア ジン、2-(2', 4'-5) クロルフェニル) -4, 6 50 メチルーs-5 リアジン、2-(4-(2-1)+2) エルトキシエ

- \forall Z())-S-))))))))))))))))))))))))4. 6ートリス(トリクロルメチル)ーsートリアジ ン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)s-トリアジン、2-n-ノニル-4,6-ビス(トリ クロルメチル) -s-トリアジン、2 $-(\alpha, \alpha, \beta)$ トリクロルエチル) 4, 6-ビス(トリクロルメチル) -s-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1 388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチ 40 リルー4.6ービス(トリクロルメチル)ーsートリア ジン、2-(p-メチルスチリル)-4,6-ビス(ト リクロルメチル) -s-トリアジン、2-(p-メトキ シスチリル) - 4、6 - ビス(トリクロルメチル) - s ートリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-ア ミノー6-トリクロルメチルーs-トリアジン等、特開 昭53-133428号公報記載の化合物、例えば、2 - (4-メトキシーナフト-1-イル)-4,6-ビス ートリクロルメチルーsートリアジン、2-(4-エト キシーナフトー1ーイル)ー4.6-ビスートリクロル

【0020】カルボニル化合物としては、ベンゾフェノ ン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2 ークロロベンゾフェノン、4ーブロモベンゾフェノン、 2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導 体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノ ン、2、2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキ シシクロヘキシルフェニルケトン、α-ヒドロキシー2 ーメチルフェニルプロパノン、1ーヒドロキシー1ーメ チルエチルー (p-イソプロピルフェニル) ケトン、1 ーヒドロキシー1- (p-ドデシルフェニル)ケトン、 2-メチルー(4'-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノー1ープロパノン、1,1,1ートリクロロ メチルー (p ーブチルフェニル) ケトン等のアセトフェ ノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサント ン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオ 30 キサントン、2、4-ジメチルチオキサントン、2、4 ージエチルチオキサントン、2, 4ージイソプロピルチ オキサントン等のチオキサントン誘導体、pージメチル アミノ安息香酸エチル、pージエチルアミノ安息香酸エ チル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができ る。

【0021】有機過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルギルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチル40アセトンパーオキサイド、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメタンハイドロパーオキサイド、パラメタンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ1,1,3,3-

パーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイ ド、ジクミルパーオキサイド、ビス(tert-ブチル パーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル -2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサ ン、2、5-オキサノイルパーオキサイド、過酸化コハ ク酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイル パーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジ イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジー2-エチ ルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジー2ーエトキ シエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプ ロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、tert ーブチルパーオキシアセテート、 t e r t ーブチルパー オキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデ カノエート、tertーブチルパーオキシオクタノエー ト、tertーブチルパーオキシー3,5,5ートリメ チルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシラウ レート、ターシルカーボネート、3,3',4,4'-テトラー(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフ ェノン、3, 3', 4, 4' ーテトラー(t ーアミノパ ーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'.4. 4'ーテトラー(tーヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'ーテトラー(tー オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3. 3', 4, 4'ーテトラ(クミルパーオキシカルボニ ル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'ーテトラ(p ーイソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフ ェノン、カルボニルジ(tーブチルパーオキシ二水素二 フタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシ 二水素二フタレート)等を挙げることができる。

【0022】ヘキサアリールビイミダゾール化合物とし ては、2, 2' -ビス (o-クロロフェニル)-4, $2' - \forall X (o - \forall v + \forall v + \forall v) - 4, 4', 5,$ 5'ーテトラフェニルビイミダゾール、2,2'ービス (o, p-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラ (m-メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2'ービス (o, o' - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5'ーテトラフェニルビイミダゾール、2,2'ービス(o -ニトロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラフェ ニルビイミダゾール、2,2'ービス(o-メチルフェ ニル) -4, 4', 5, 5' -テトラフェニルビイミダ ゾール、2, 2′ービス(o-トリフルオロフェニル) 等が挙げられる。

【0023】ボレート化合物としては、特開平9-18 8686号公報、特開平9-1881685号公報、特 開平9-188710号公報、特開平9-106242

号公報、特開平8-217813号公報、特開平8-2 17813号公報に記載の有機ホウ素アンモニウム錯 体、特開平6-157623号公報、特開平6-175 564号公報、特開平6-175561号公報に記載の 有機ホウ素スルホニウム錯体或いは有機ホウ素オキソス ルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開 平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニ ウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機 ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公 報、特開平7-128785号公報、特開平7-140 589号公報、特開平7-306527号公報、特開平 7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯 体等を具体例として挙げることができ、具体的な構造と しては例えば下記のものを挙げることができる。好まし い有機ホウ素錯体は下記式(I)に示される基本構造を 有する化合物である。

[0024]

【化7】

$$R^{2} - B^{-} - R^{4} X^{+}$$
 (I)

【0025】(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は、そ れぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、アリ ール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル 基、アルキニル基、脂環基、複素環基又はアリル基を表 し、X[†] はカチオン基を表す)

【0026】安定性並びに高重合活性の観点からR¹、 R^{2} 、 R^{3} 及び R^{4} の内三個が置換基を有してもよいア リール基、一個がアルキルのトリアリールアルキルボレ 30 4)を挙げることができる。 ート錯体が好ましい。アリール基は好ましくはフェニル 基であり、アルキル基は炭素数1~10のアルキル基が

好ましい。 [0027] [化8]

【0028】また、ホウ素と結合したアリール基同士が 下記のように化学結合を有したものも好ましい。

[0029]

【0030】カチオン基としては、特開昭62-143 044号公報、特開昭62-150242号公報に記載 のカチオン染料のような可視光領域に吸収のあるものは 安定性の観点から好ましくなく、できるだけ可視光領域 に吸収の無いものが好ましい。例えば、アンモニウム、 ホスホニウム、アルソニウム、スチボニウム、オキソニ ウム、スルホニウム、セレノニウム、スタンノニウム、 ヨードニウム等のオニウムカチオン基、遷移金属配位カ チオン錯体等を挙げることができる。具体的構造を例示 するならば、例えば、下記の化合物(B-1~B-1

[0031] 【化10】

$$\begin{array}{c} C_4 H_9 \\ I \\ I \\ I \\ I \\ I \\ C_4 H_9 \end{array}$$

$$B-2$$

B-3

[0032]

【化11】

Me

Me

C₄ H₉

C₄ H₉

C₄ H₉

C₄ H₉

B - 6

R - 7

B - 8

[0033]

30 【化12】

B - 11

[0034]

B - 14

【0035】メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公 報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249 号公報、、特開平2-4705号公報、、特開平5-8 3588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば ジーシクロペンタジエニルーTiービス-フェニル、ジ 50 ルーTiービス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフエ

ーシクロペンタジエニルーTi-ビス-2,6-ジフル オロフエニー1ーイル、ジーシクロペンタジエニルーT i-ビス-2, 4-ジーフルオロフエニ-1-イル、ジ ーシクロペンタジエニルーTi-ビス-2, 4,6-ト リフルオロフエニー1ーイル、ジーシクロペンタジエニ

ニー1ーイル、ジーシクロペンタジエニルーTiービス -2, 3, 4, 5, 6 - %ル、ジーメチルシクロペンタジエニルー T i ービスー 2. 6 - ジフルオロフエニー 1 - イル、ジーメチルシク ロペンタジエニルーTiービスー2、4、6ートリフル オロフエニー1ーイル、ジーメチルシクロペンタジエニ ルーTi-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフエ ニー1ーイル、ジーメチルシクロペンタジエニルーTi ービスー2、3、4、5、6ーペンタフルオロフエニー 1-イル等を挙げることができる。また、特開平1-3 10 04453号公報、特開平1-152109号公報記載 の鉄ーアレーン錯体も好適である。以上掲げた光重合開 始剤の中で特に好ましいものは、炭素ハロゲン結合を有 する化合物並びにボレート化合物である。特にボレート 化合物が好ましい。

【0036】エチレン性不飽和二重結合含有化合物とし ては、少なくとも分子内に二重結合を一個、好ましくは 二個有する化合物の中から選ばれる。エチレン性不飽和 二重結合含有化合物としては、分子量が1000より小 さいモノマーから1000以上のオリゴマー、ポリマー 領域のものまで種々のものを用いることができる。この ような化合物としては不飽和カルボン酸(例えば、アク リル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソ クロトン酸、マレイン酸等)と脂肪族多価アルコール化 合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミ ン化合物とのアミド等、不飽和アルコールとイソシアネ ート化合物とのウレタン、不飽和カルボン酸とエポキシ 化合物とのエステル等を挙げることができる。

【0037】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カル ボン酸とのエステルの具体例としては、アクリル酸エス 30 テルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリ エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジ オールジアクリレート、テトラメチレングリコールジア クリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネ オペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロール プロパントリアクリレート、トリメチロールプロパント リ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチ ロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジア クリレート、1、4-シクロヘキサンジオールジアクリ レート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペ 40 ンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリト ールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラア クリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビト ールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレー ト、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールへ キサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマ 一等を挙げることができる。

チレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリ コールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメ タクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレ ート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチ レングリコールジメタクリレート、1.3-ブタンジオ ールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレ ート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタ エリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリト ールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジ メタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタク リレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビト ールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリ ルオキシー2ーヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメ チルメタン、ビスー〔p-(メタクリルオキシエトキ シ) フェニル] ジメチルメタン等を挙げることができ

【0039】イタコン酸エステルとしては、エチレング リコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタ コネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、 1. 4 - ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレ ングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジ イタコネート、ソルビトールテトライタコネート等を挙 げることができる。

【0040】クロトン酸エステルとしては、エチレング リコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジ クロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、 ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロ トン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソク ロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネー ト、ソルビトールテトライソクロトネート等を挙げるこ とができる。

【0041】マレイン酸エステルとしては、エチレング リコールジマレート、トリエチレングリコールジマレー ト、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテ トラマレート等がある。更に、前述のエステルモノマー の混合物も挙げることができる。

【0042】脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン 酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビ スーアクリルアミド、メチレンビスーメタクリルアミ ド、1、6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、 1. 6-ヘキサメチレンビスーメタクリルアミド、ジエ チレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビ スアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等 を挙げることができる。

【0043】ウレタン化合物としては、パラフェニレン ジイソシアネート、2、4ートリレンジイソシアネー フェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンー1,5 -ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等の芳 【0038】メタクリル酸エステルとしては、テトラメ 50 香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネー

(14)

10

ト、リジンメチルエステルジイソシアネート、2、4、 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイ マー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、 イソホロンジイソシアネート、4,4'ーメチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、ω, ω' -ジイソ シアネートジメチルシクロヘキサン等の脂環族ジイソシ アネート、キシリレンジイソシアネート、α, α, α' , α' - τ 等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、リジンエ ステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカン トリイソシアネート、1、8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1、3、6-ヘキサメ チレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソ シアネート、トリス(イソシアネートフェニルメタ ン)、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェ ート等のトリイソシアネートにヒドロキシメチル(メ タ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレ ート等のような水酸基を有するアクリル化合物を反応さ せた化合物を挙げることができる。

【0044】不飽和カルボン酸とエポキシ化合物のエステルとしては、グリシジル基或いは脂環式エポキシ基等のエポキシ環を有するエポキシ化合物に α , β -不飽和カルボン酸を付加反応させた化合物が挙げられる。エポキシ化合物としてはエポキシ環を結合させている基体骨格としては、脂肪族、芳香族、ヘテロ環、或いはこれらが種々入り交じった構造の種々のエポキシ化合物であり、芳香族エポキシ化合物としては、例えばフェノールノボラックエポキシ化合物、(α 0, α 0,

【0045】脂肪族エポキシ化合物としては、例えばソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、(ポリ)がリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ネオペンチルジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)ペンタメチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)ペンタメチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)ペンタメチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)ペンタメチレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。【0046】ヘテロ環構造を有するエポキシ化合物としては、トリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルトリス(2ーヒドロキシエチル)イソシアヌレート等

を挙げることができる。脂環式エポキシ化合物としては、ダイセル化学社製のセロキサイド2021、208

0、3000、2000、エポリードGT300、GT 50

400等を挙げることができる。更に、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物等で更に変性させた変性エポキシアクリレートも好ましく用いることができる。

【0047】更に、本発明では必要に応じてバインダー 樹脂を含有させることもできる。特に、バインダー樹脂 としてアルカリ可溶性樹脂を選択するとアルカリ現像性 が向上するため含有させることは望ましい。このような 樹脂として、フェノール性水酸基、カルボキシル基を有 する樹脂を挙げることができる。

【0048】フェノール性水酸基を有する樹脂としては、フェノール誘導体を酸性或いはアルカリ性の条件下、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン等で縮重合させたフェノール樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂或いはフェノール性水酸基とエチレン性不飽和基を併せ持つモノマーをラジカル又はイオン重合させたポリビニルフェノール樹脂を挙げることができる。フェノール誘導体としては、フェノール、(o, m, p-)クレゾール、キシレノール、レゾール、ピロガロール、ビスフェノール等種々のものを用いることができる。

【0049】一方、カルボキシル基を有する樹脂としては、不飽和カルボン酸を単独或いは他の共重合モノマーとラジカル或いはイオン重合させた樹脂、不飽和基を有する酸無水物を重合させ、酸無水物の部分をハーフエステル化させた樹脂、エポキシアクリレート等のOH基部分に酸無水物を付加させることによりカルボキシル基を付与した樹脂等を挙げることができる。

【0050】以上挙げた樹脂の中では、現像性の高さか

らカルボキシル基を有する樹脂が好ましく、中でも不飽

和カルボン酸を重合させた樹脂が合成の容易さ、コスト

等の観点から好ましい。不飽和カルボン酸としては、 (メタ) アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイ ン酸、フマル酸等を挙げることができるが、中でも(メ タ) アクリル酸を含有するアクリル樹脂が好ましいもの である。単独重合させた樹脂を用いることも可能である が、スチレン、αーメチルスチレン、ビニルフェノー ル、(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アク リル酸エチルエステル、(メタ) アクリル酸プロピルエ ステル、(メタ) アクリル酸ブチルエステル、(メタ) アクリル酸ペンチルエステル、(メタ)アクリル酸ヘキ シルエステル、(メタ)アクリル酸ドデシルエステル、 (メタ) アクリル酸ベンジルエステル、(メタ) アクリ ル酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸 ヒドロキシメチルエステル、(メタ) アクリル酸ヒドロ キシエチルエステル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、 アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、(メ

【0051】具体的な共重合体としては、例えば、特開

タ) アクリル酸グリシジルエステル等のモノマーを共重

合させたアクリル共重合樹脂がより好適である。

昭60-208748号公報記載のメタクリル酸メチル /メタクリル酸共重合体、特開昭60-214354号 公報記載のメタクリル酸メチル/アクリル酸メチル/メ タクリル酸共重合体、特開平5-36581号公報記載 のベンジルメタクリレート/メタクリル酸メチル/メタ クリル酸/アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、特 開平5-333542号公報記載のメタクリル酸メチル /メタクリル酸n-ブチル/アクリル酸2-エチルヘキ シル/メタクリル酸共重合体、特開平7-261407 号公報記載のスチレン/メタクリル酸メチル/アクリル 酸メチル/メタクリル酸共重合体、特開平10-110 008号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリル酸 n -ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル 酸共重合体、特開平10-198031号公報記載のメ タクリル酸メチル/アクリル酸n-ブチル/アクリル酸 2-エチルヘキシル/スチレン/メタクリル酸共重合体 等を挙げることができる。

27

【0052】アルカリ可溶性樹脂の好ましい分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量で1000~40000の範囲である。また、樹脂中に含有されるフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性基の好ましい含有量は苛性カリによる中和滴定で求められる酸価で20~500mg・KOH/gの範囲である。この範囲から外れた場合には現像性や塗布特性の点で問題を生じる場合がある。

【0053】以上説明した感光層を構成する成分の好ましい配合割合は赤外吸収色素; $0.1\sim30$ 重量部、重合開始剤; $0.1\sim30$ 重量部、エチレン性不飽和二重結合化合物 $50\sim100$ 重量部の範囲であり、バインダー樹脂を添加する場合には $20\sim300$ 重量部の範囲にするとよい。

【0054】感光層は、上記感光成分を含有する感光液をスピンコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、スプレーコーター、カーテンコーター、ディップコーター等既存の塗布装置にて塗布、乾燥すること、或いは、予め、ドライフィルム等のように感光層をシート形態にしておきラミネーター等により基板上に設けられる。基板上に設けられる感光層の厚さは、用途により適宜最適な膜厚となるよう選択することができる。印刷版或いはプリント配線板等の電子部品加工には $0.5\sim100\mu$ mの範囲が適切である。

【0055】感光液を調整する際に用いる溶剤としては、感光成分を溶解或いは分散させることのできるものであれば特に制限を受けないが、例えば、メタノール、エタノール、nープロパノール、iープロパノール、nーブタノール、nーペンタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール類、アリルアルコール、ベンジルアルコール、アニソール、フェネトール、nーヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の50

炭化水素類、ジアセトンアルコール、3-メトキシ-1 ーブタノール、4ーメトキシー1ーブタノール、3ーエ トキシー1ーブタノール、3ーメトキシー3ーメチルー 1-ブタノール、3-メトキシ-3-エチル-1-ペン タノール、4-エトキシー1-ペンタノール、5-メト キシー1-ヘキサノール、アセトン、メチルエチルケト ン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイ ソブチルケトン、メチルペンチルケトン、メチルヘキシ ルケトン、エチルブチルケトン、ジブチルケトン、シク ロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサ ノン、y-ブチロラクトン、3-ヒドロキシ-2-ブタ **ノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ** -2-ペンタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、 4-ヒドロキシー3-ペンタノン、6-ヒドロキシー2 ーヘキサノン、3ーメチルー3ーヒドロキシー2ーペン タノン等のケトン類、エチレングリコール、ジエチレン グリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレン グリコール、プロピレングリコール、エチレングリコー ルモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、 プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリ コールジアセテート、エチレングリコールアルキルエー テル類及びそのアセテート(MC、EC、ブチルセロソ ルブ、フェニルセロソルブ、エチレングリコールジメチ ルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エ チレングリコールジブチルエーテル、MCアセテート、 ECアセテート)、ジエチレングリコールモノアルキル エーテル類及びそのアセテート(ジエチレングリコール モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノiープ ロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジエチレングリ コールモノメチルエーテルアセテート等)、ジエチレン グリコールジアルキルエーテル類(DMDG、DED G、DBDG、MEDG)、トリエチレングリコールア ルキルエーテル類(モノメチルエーテル、モノエチルエ ーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル エチルエーテル等)、プロピレングリコールアルキルエ ーテル類及びそのアセテート(モノメチルエーテル、モ ノエチルエーテル、n-プロピルエーテル、モノブチル エーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、モノ メチルエーテルアセテート、モノエチルエーテルアセテ 40 ート等)、ジプロピレングリコールアルキルエーテル類 (モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、n-プロ ピルエーテル、モノブチルエーテル、ジメチルエーテ ル、ジエチルエーテル)、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、 ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢 酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピ オン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル等のカルボン酸 エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキ シド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、乳酸メチル、 乳酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、炭酸プ ロピレン等を挙げることができる。

【0056】更に、感光層上に保護層として有機透明膜を設けることができる。保護層は感光層の保護ばかりでなく感度の向上や感光層の安定化にも寄与するため、このような保護層を設けることは好ましい。保護層としては、透明性と酸素遮断性に優れた材質のものが好ましく、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、等の非水性樹脂やポリビニルアルコール、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、セルロース等の水溶性樹脂等である。保護層は厚さは0.3~100μのものを好ましく用いることができる。

29

【0057】本発明のパターン形成法の最大の特徴は、画像様ないし像露光の際、照射光のエネルギーではなく照射光のフォトン密度を制御する点にある。本発明者は、赤外感光性の光重合性組成物が一定範囲のフォトン密度を有する赤外光照射により高感度となること、逆に、フォトン密度が一定の範囲から外れた場合には増感反応が全く或いは殆ど起こらないことを見出した。この特性を利用すると、感光材の高感度化ばかりでなく、作業環境下で暴露される通常の白色光に対してセーフライト性を付与することも可能となり、生産性の向上、取扱性の向上を計ることができる。

【0058】本発明は上記現象を生じる理由により何ら限定を受けるものではないが、この原因は増感反応が多光子工程を経る多光子増感反応であることに帰因し、高次の励起状態からのみ増感反応が進むことによるためと推定される。即ち、低励起状態のみが生成する低フォトン密度ではエネルギーが充分でなく、赤外吸収色素が重合開始剤を分解させることはできず、逆に、高フォトン密度では赤外吸収色素自体が直接分解、解離等を起こすため同じく増感反応が起こらない。高次励起状態を与える適正フォトン密度においてのみ効率的な増感が可能になるためと考えられる。なお、ここで言う照射光のフォトン密度 (ρ) は下記式により定義されるものである。

[0059]

【数1】

ρ = E / (hν・S) (単位;個/cm²・秒) 【0060】E:照射光出力 単位(J/秒)=W h:プランク定数 6.626196×10⁻³⁴ (J・秒)

ν: 照射光振動数(H z)

S:照射光ビーム面積(cm²)

【0061】照射光出力(被露光面における照射光出力)及び照射光ビーム面積は市販のビームアナライザーによって測定することができる。照射光ビーム面積は光強度分布曲線において $1/e^2$ 以上の光強度を示すビーム全面積である。本発明のパターン形成法では上記で定義された照射光のフォトン密度 (ρ) を 10^{21} ~ 10^{24} 個 $/cm^2$ ・秒、好ましくは 10^{21} ~ 10^{24} 個 $/cm^2$

・秒、より好ましくは $5\times10^{21}\sim5\times10^{22}$ 個 $/cm^2$ ・秒の範囲に制御する。フォトン密度の制御方法は特に制限はなく、照射光源の出力、光学系の設計等によって達成することができる。

【0062】照射光の波長は特に制限はないが、780 nm以上の赤外光が好ましいものであり、より好ましくは780~1300nmの範囲である。光源としてはキセノンランプ、カーボンアークランプ、メタルハライドランプ、水銀ランプ等の光源も使用可能ではあるが、高フォトン密度を有するレーザー光の方が光学系を設計する上で有利である。以上の要件を満たすものとして、具体的には、半導体レーザー、YAGレーザー等の赤外レーザー光が代表的なものとして挙げられる。露光はコンピューター等のデジタル情報に基づいてフォトマスク等を介さず感光膜に直接照射し描画を行う。露光部分は架橋反応を生じ、現像液に不溶化するためネガ型の画像を得ることができる。

【0063】現像処理は未露光部分を除去できる溶剤を 用いる湿式処理により行われる。現像方法としては、特 に制限はなく、例えば、スプレー現像、パドル現像、デ ィップ現像、スピン現像等、公知の手法を適応すること ができる。現像液としては、有機溶剤を適用することも 可能ではあるが、環境面、人体に対する毒性、火災等の 危険性を孕むことから望ましくない。望ましい現像液と しては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナ トリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン 酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アン モニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリ ウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウ ム、アンモニア水等のような無機アルカリ剤やモノエタ ノールアミン又はジエタノールアミン、トリエタノール アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テト ラエチルアンモニウムヒドロキシド等のような有機アル カリ剤を含有するアルカリ水溶液である。また、現像液 にはノニオン、カチオン、アニオン、ベタイン系の界面 活性剤、米国特許第3,375,171号明細書及び同 第3、615、480号明細書に記載されている有機溶 剤等の添加も可能である。

【0064】以下、本発明を実施例にて更に詳細に説明 40 するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの 実施例により何ら制限を受けるものではない。

樹脂の合成

酸価200、分子量5000のスチレン・アクリル酸樹脂20g、pーメトキシフェノール0.2g、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド0.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40gをフラスコに仕込み、(3,4エポキシシクロヘキシル)メチルアクリレート7.6gを滴下し、100℃の温度で30時間反応させた。反応液を水に再沈殿、乾燥させて樹脂を得た。苛性カリによる中和滴定を行ったところ、樹

脂の酸価は80であった。

* ***** [0065]

感光液の調合

31

結合材 合成例-1の樹脂

不飽和二重結合含有化合物

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

増感色素 R-12

光重合開始剤 B-1

塗布溶剤 (シクロヘキサノン)

【0066】実施例-1~5及び比較例-1

感光板の作製

砂目立、陽極酸化したアルミニウムシートに、上記感光 液を乾燥膜厚が 1 μ mとなるようにワイヤーバーを用い て塗布し、引続いて70℃で1分間コンベクションオー ブンにて乾燥した。更に、この感光層の上に10重量% ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥することによ り1μの保護層を設けた。

パターン形成

露光は図-1に示す装置を用いて行った。光源は830 nmの半導体レーザーであり、最大出力15Wの(SD L社製 モデル「SDL-FD25」)を用いた。光学 20 た。評価結果を表-1に示す。 系により版面におけるビーム直径は40μとなるよう調 整した。なお、ビーム径の測定はビームアナライザー

(Merchantek社製 モデル「BSC-2」) ※

50重量部

50重量部

5重量部

5重量部

1500重量部

※を用いた。露光は前述した試料を載せた移動ステージの 10 速度、並びに、露光強度を変えて行った。

【0067】現像は炭酸ナトリウム1%、界面活性剤ペ レックスNBL(花王社製)3%を含有するアルカリ水 溶液に25℃、1分間浸漬させることにより行った。

評価

各露光強度における感光材の感度を 4 0 μ線幅の画像が 得られる最低露光量から求めた。なお、露光量は移動ス テージの速さを変えることにより調整した。また、倍率 100倍の顕微鏡により得られた画像のエッジ部分を観 察し、エッジのシャープさより解像力の良否を判別し

[0068]

【表1】

| | 照射光出力 | フォトン密度 | 感 度 | 解像力 |
|-------|--------|--|------------------------|-----|
| 実施例-1 | 1.6 ш₩ | 5.31×10 ²⁰ 個/cm²·秒 | 4.6 J/cm² | 良 好 |
| 実施例-2 | 4.8 mW | 1.59×10 ²¹ 個/cm ² ・秒 | 1.3 J/cm² | 良好 |
| 実施例-3 | 20 ш₩ | 6.62×10 ²¹ 個/cm²·秒 | 300 mJ/cm ² | 良 好 |
| 実施例-4 | 50 ш₩ | 1.65×10 ²² 個/cm ² ・秒 | 100 mJ/cm ² | 良 好 |
| 実施例-5 | 100 mW | 3.30×10 ²² 個/cm²·秒 | 40 mJ/cm ² | 良好 |
| 比較例-1 | 5 W | 1.65×10 ²⁴ 個/cm ² ・秒 | 画像不可 | _ |

[0069]

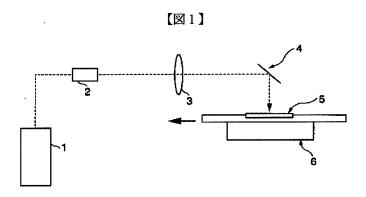
【発明の効果】本発明のパターン形成法は高速描画を可 能にするものであり、レーザー光による直接描画であっ ても高生産性を保持することができる。得られるパター ンは尖鋭であるため微細加工を要する用途に適してい る。また、作業環境も白色灯照明の明るい環境とするこ とが可能であり作業性向上にも大きく貢献することがで きる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の実施例等に用いた露光装置の概要を示 す図。

【符号の説明】

- 変調器 1
- 半導体レーザー 2
- 3 レンズ
- 鏡 4
- 5 試料
- 移動ステージ 6



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB03 AB13 AB15 AB17

ACO8 ADO1 BC31 BC51 CA42

FA03 FA17

2H096 AA06 AA26 AA27 AA28 BA05

BA06 BA20 EA04 EA30 GA08

LA16

2H097 AA03 BB02 CA17 FA02 LA09

LA11 LA12